

# Experimental Studies on the Hydrothermal Alteration of Green Tuff (**緑色凝灰岩類の熱水変 質に関する実験的研究**)

著者	青木 守弘
号	447
発行年	1974
URL	<a href="http://hdl.handle.net/10097/23913">http://hdl.handle.net/10097/23913</a>

氏名・（本籍）	青木 守弘
学位の種類	理学博士
学位記番号	理 第 4 4 7 号
学位授与年月日	昭和 4 9 年 1 1 月 2 7 日
学位授与の要件	学位規則第 5 条第 2 項該当
最 終 学 歴	東北大学教育学部卒業
学位論文題目	Experimental Studies on the Hydrothermal Alteration of Green Tuff ( 緑色凝灰岩類の熱水変質に関する実験的研究 )
論文審査委員	(主査) 教 授 竹 内 常 彦 教 授 植 田 良 夫 教 授 砂 川 一 郎 教 授 青 木 謙 一 郎 助教授 山 岡 一 雄

## 論文目次

## ACKNOWLEDGEMENTS

## CHAPTER 1. INTRODUCTION

## GENERAL STATEMENT

## HISTORICAL BACKGROUND

## STATEMENT OF THE PROBLEM

## CHAPTER II. EXPERIMENTAL METHOD AND RESULTS

## A. RHYOLITIC TUFF AND GREEN TUFF SERIES

## 1. STARTING MATERIALS

## II. EQUIPMENT

### III. EXPERIMENTAL PROCEDURE

#### IV. ENVIRONMENTAL CONDITION

## V. IDENTIFICATION OF PHASES

## VI. RESULTS

## VII. DISCUSSION OF RESULTS

- 1) Effect of temperature
- 2) Effect of pressure
- 3) Effect of duration
- 4) Treatment of NaOH solution
- 5) Treatment of  $\text{Na}_2\text{SiO}_3$  solution
- 6) Treatment of NaCl solution
- 7) Treatment of artificial sea water

- 8) Effect of chemical environment
  - 9) Alteration processes
  - 10) Alteration chemistry
  - B. PRECURSOR ZEOLITE TUFF SERIES
    - I. STARTING MATERIALS
    - II. EQUIPMENT
    - III. EXPERIMENTAL PROCEDURE
    - IV. ENVIRONMENTAL CONDITION
    - V. IDENTIFICATION OF PHASES
    - VI. RESULTS
    - VII. DISCUSSION OF RESULTS
      - 1) Effect of temperature
      - 2) Effect of pressure
      - 3) Effect of duration
      - 4) Treatment of  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  solution
      - 5) Treatment of  $\text{NaCl}$  solution
      - 6) Treatment of artificial sea water
      - 7) Effect of chemical environment
      - 8) Alteration processes
      - 9) Alteration chemistry
      - 10) Silica mol. ratio of analcime products
      - 11) Examination by scanning electron microscope
- CHAPTER III. SUMMARY
- A. ON THE RHYOLITIC TUFF AND GREEN TUFF SERIES
  - B. ON THE PRECURSOR ZEOLITE TUFF SERIES
- REFERENCES

## 論文内容要旨

### 序 論

黒鉱式鉱床周辺においては、鉱床を包囲して時空的にある程度の広がりを持つ変質帯が常に存在しており、これら変質帯は鉱化過程における物理・化学的環境・条件を研究する場合、重要なインジケータとしての役割を有する。とくに黒鉱鉱化作用に伴う活動による方沸石変質帯形成に関する成因的な問題は、秋田県大館地域および福島県西会津地域においてすでに報告されているように、鉱床成因並びに鉱床探査上極めて重要な意義を有する。

今日まで多数の研究者によって黒鉱式鉱床の鉱化作用、およびこれに関連する変質作用について詳細な研究がなされている。しかし熱水実験によって鉱化変質過程を追跡し、その変質機構を解明する目的で行われた研究は皆無に等しい。

本研究は鉱床母岩の熱水変質に関する研究の一環として行われたものの一部であり、グリーンタフ地域に特徴的に発達する各種凝灰岩類について含 Na 溶液を用いた熱水変質実験により、天然における方沸石帯の成因並びに生成条件に関して実験的解明を行ったものである。

### 実験条件および実験方法

上記の目的から主な出発物質としては黒鉱鉱床地域に広く発達し、鉱床並びに変質帯の母岩を構成する流紋岩質凝灰岩および緑色凝灰岩、さらに広域低変成作用の産物として黒鉱鉱床地域に最も普遍的な分布を有する斜輝チロル沸石岩およびモルデン沸石岩等を用いた。反応溶液としては NaOH (1M)、 $\text{Na}_2\text{SiO}_3$  (1M)、 $\text{Na}_2\text{CO}_3$  (1/8M, 1/4M, 1M)、 $\text{NaHCO}_3$  (1/4M)、NaCl (1M, 3M) および人工海水 (3 倍濃度) を用いた。上記出発物質の全岩粉末試料 (250 mesh (-)) を反応溶液とともにテストチューブタイプ・オートクレーブに密封し、温度: 100 ~ 300 °C, 圧力: 30 ~ 110 kg/cm<sup>2</sup> の熱水条件で 1 時間 ~ 20 日間保持する。得られた変質産物は X 線粉末回折・示差熱分析・化学分析および電子顕微鏡観察によって検討を加えた。

### 実験結果および考察

1) 流紋岩質凝灰岩および緑色凝灰岩とも、200 °C・NaOH (1M) 溶液および  $\text{Na}_2\text{SiO}_3$  (1M) 溶液処理によって方沸石化岩に変質する。方沸石化の度合は原岩の初生的な性質 (とくに火山ガラス量および粘土化変質の度合) が密接に関係し、緑色凝灰岩は流紋岩質凝灰岩と比較して、方沸石化作用は数段敏感に進行する。原岩中の石英は初期段階で消滅する。また両種凝灰岩に含まれる斜長石は、NaOH 溶液処理においては安定に残存するが、 $\text{Na}_2\text{SiO}_3$  溶液処理においては、反応時間の増加とともに漸次分解し、これに応じて方沸石化の度合も大となる。

2) 方沸石化の進行過程において、溶脱シリカ量は方沸石化作用の進行を促進する要因とは成らず、むしろ反応に参加し易い  $\text{Al}_2\text{O}_3$  量に直接支配される。従って、すでに原岩において変質作用 (とくにモンモリロン石化作用) が進行している場合、方沸石化作用は著しく促進される。

3) 熱水処理後の残留溶液中の  $\text{Al}_2\text{O}_3$  量は無視できるオーダー (450 ~ 770 ppm) であり、出

発物質および変質産物の  $\text{Al}_2\text{O}_3$  量は一定と見做すことができる。 $\text{Al}_2\text{O}_3$  量を一定として Krauskopf の方法により化学的挙動を検討した結果、 $\text{NaOH}$  溶液処理による変質過程では、流紋岩質凝灰岩は原岩中の  $\text{SiO}_2$  のうち約 50 % が溶脱し、緑色凝灰岩では約 30 % が液相中に溶出する。また、 $\text{Na}_2\text{SiO}_3$  溶液処理では同様にして流紋岩質凝灰岩で 41 %、緑色凝灰岩で 26 % の  $\text{SiO}_2$  が溶出する。以上の事実から方沸石化作用と脱珪酸作用の相関性を指摘することができる。

4) 含沸石凝灰岩（斜プチロル沸石岩、モルデン沸石岩）の  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  溶液（1/4M, 1M）処理の結果、100℃では原岩中のクリストバル石の分解反応のみが示され、斜プチロル沸石およびモルデン沸石は 20 日間の反応においても安定に残存する。150℃および 200℃においては両種沸石とも分解し、方沸石が新生変質鉱物として顕著に生成する。なお原岩に含まれる斜長石は安定に残存する。300℃では出発物質の違いや反応溶液の濃度条件によって、営まれる変質のパターンが異なる。300℃・1M 溶液では反応の初期においては方沸石が残存し、反応時間の経過とともに徐々に分解する。これに対して 1/4M 溶液では方沸石の分解に伴って、新たに曹長石が順次生成する。この場合曹長石の生成割合は原岩に含まれるクリストバル石の量と相関関係を有する。この点に関し、著者は方沸石化作用と曹長石化作用に及ぼす反応系の化学的環境について論じ、相対的に  $\text{SiO}_2$  成分に富む化学的雰囲気のもとでは曹長石化作用が営まれやすいことを指摘した。

5) 流紋岩質凝灰岩、緑色凝灰岩および含沸石凝灰岩の  $\text{NaCl}$  溶液処理（1M-3M, 200～300℃, 5～20 日間）ではいずれの場合も原岩はそのまま保持され、新たな変質産物は生成しない。比較的分解しやすいクリストバル石、石英、モンモリロン石なども安定に残存する。

また人工海水処理（200～300℃, 5 日間）においても、海水との相互反応による変質産物は全く生成せず、原岩はそのまま保持される。なお人工海水からは直接硬石膏が沈澱し、これに伴い熱水処理後の残留溶液の pH 値は、出発時の pH 7.7 から最終 pH 5.1～5.9 に低下する。以上の事実から判断すれば、上記  $\text{NaCl}$  溶液および海水は方沸石化作用の進行にとって不適当な化学的溶液である。

6)  $\text{NaHCO}_3$  溶液（0.5N, pH 8.0）および  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  溶液（0.5N, pH 11.3）を用いて、溶液の pH 値に変化を与え、斜プチロル沸石岩との反応を試みた結果、pH 8.0～11.3 の幅広い溶液条件のもとに方沸石化が進行し、さらに温度の上昇に伴い方沸石化岩は曹長石化岩に移行する。

斜プチロル沸石岩の方沸石化における反応境界温度は溶液の pH 値の上昇に伴い漸次低下する傾向を示す（pH 8：160℃, pH 9：150℃, pH 11.3：110℃）。従って斜プチロル沸石岩の方沸石化の境界温度は、単に温度の上昇のみならず、関与する溶液の化学的性質（pH）に大きく支配される。これに対して、方沸石－曹長石の境界温度は 230℃前後の一定値を示す。

以上の事実にもとづき、高 pH の溶液条件（強アルカリ）においては方沸石の生成安定領域は幅広く、これに対して低 pH 条件（弱アルカリ）のもとでは生成領域がせまくなることを指摘した。

7) 上記変質産物の方沸石について走査型電子顕微鏡により観察を行った結果、pH 8 の溶液下で生成した方沸石は球状形態で特徴づけられ、pH 9 付近の溶液条件ではほぼ完全な偏菱三八面体の理想形態を示す。さらに pH 11.3 では、各結晶稜に沿って溶解溝を有した不完全な結晶形態が観察される。

以上の事実にもとづき、少くとも電子顕微鏡観察結果からは pH 9 前後の溶液条件が方沸石の生成にとって最も適する化学的環境であることを指摘するとともに、生成温度は 150 ~ 160°C が形態的にも最も妥当であることを述べた。

8) 前記各実験条件で生成した方沸石の  $\text{SiO}_2$  含有比は、生成条件(温度・濃度・反応時間)を敏感に反映し、その  $\text{SiO}_2$  含有比は 6.0 ~ 3.6 の範囲でかなりの変動値を示す。温度および溶液濃度の上昇、反応時間の増加に伴って  $\text{SiO}_2$  含有比は漸次低下の傾向を示す。もしこれら方沸石における  $\text{SiO}_2$  含有比を地質温度計として適用することが可能であれば、大館盆地産の方沸石はいずれの産地のものも高シリカ値を有し、生成温度は 150°C 前後でかつ希薄溶液のもとで生成したことを推定することが可能である。この温度は前述の実験結果に示される生成温度と矛盾していない。

9) Ca を含む出発物質として斜方沸石を用いた場合は、方沸石—方解石の共存産物が得られる。このように反応系に Ca の供給がなされた場合はより天然条件に近い鉱物組合せを生ずる。

黒鉱式鉱床周辺部に発達する方沸石帯は、近年、その産状からいわゆる広域低変成作用の産物ではなくて、鉱化作用に伴う熱水活動の産物であることが指摘され、その生成条件に関して地質学的な吟味を加えられてきたが、筆者は人工的な熱水変質実験によって上記熱水性方沸石帯の形成を実証するとともに、その形成条件および生成機構に関して定量的な議論を行った。

天然における方沸石—方解石の普遍的な共生、鉱化溶液の gas fugacity の定性的関係( $f_{\text{CO}_2} > f_{\text{SiO}_2} > f_{\text{O}_2}$ )などを含めて考察すれば、黒鉱式鉱床周辺の方沸石帯は鉱化作用に伴う大量の  $\text{CO}_2$  または  $\text{HCO}_3^-$  の供給を受けた Na 成分に富むアルカリ溶液と周囲母岩との熱水反応によって形成されたものであり、成因的には地温勾配よりはむしろ溶液の化学的勾配が強く作用したものと指摘することができる。天然の方沸石化作用において、反応に直接関与した根源溶液としては、例えば本実験で実証されたように  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  または  $\text{NaHCO}_3$  溶液が最も主要な役割を果たしたものと判断することができる。一方、野外調査の資料にもとづいて今日まで推察されてきたような高濃度 NaCl 溶液並びに海水中の Na 成分などが直接的に方沸石として固定されるという考察結果は、本実験結果によって実証することは不可能である。また方沸石帯の生成温度は本実験結果から 150 ~ 160 °C が最も妥当な温度領域であり、かつ、pH 9 近辺の化学的環境が最も適した条件であると考察され、必ずしも高濃度溶液の存在は必要としないことが判明した。

また、筆者は以上の実験結果並びに考察から、上記の成因を有する方沸石帯は黒鉱式鉱床周辺部地域に限らず、広域的な火山性熱水作用の産物として、各地の第三系堆積岩層中に広く発達している可能性を指摘するとともに、いわゆる広域低変成作用の産物として分帯されている方沸石帯(第Ⅲ帯)の成因的特異性についても若干の考察を試みた。

## 論文審査の結果の要旨

第三紀の緑色凝灰岩類は黒鉱床をはじめとする各種の鉱床の母岩となっており、鉱体を囲んで母岩の変質帯がみられる。また緑色凝灰岩自身も鉱化作用と関係なく、広域低変成作用が認められる。これらの変質作用の実態については多くの研究があるが、緑色凝灰岩に直接熱水変質を実験的に興えて、変質鉱物を生成せしめ、その過程を観察し、その生成条件を明らかにする研究は未だ行われていない。

本研究は緑色凝灰岩類として、流紋岩質凝灰岩および石英安山岩質凝灰岩、ならびに斜輝角閃岩等沸石岩等の粉末を用い、ナトリウムを含む溶液（ $\text{NaOH}$ 、 $\text{Na}_2\text{SiO}_3$ 、 $\text{Na}_2\text{CO}_3$ 、 $\text{NaHCO}_3$ 、 $\text{NaCl}$ 、人工海水）とオートクレーブの中で、温度  $100 \sim 300^\circ\text{C}$ 、圧力  $30 \sim 110 \text{ kg/cm}^2$  の熱水条件で1時間～20日間保持し、変質生成物についてX線、示差熱分析、化学分析、電子顕微鏡観察を行い、それらの生成過程および条件を明らかにしたものである。

凝灰岩類は  $\text{NaOH}$  (1M)、 $\text{Na}_2\text{SiO}_3$  (1M) 溶液、 $200^\circ\text{C}$  処理で方沸石化が行われ、けい酸が溶脱する。斜輝角閃岩と  $\text{NaHCO}_3$  (0.5N) および  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  (0.5N) の場合も方沸石が生成し、さらに温度が上昇すれば、曹長石に移化する。この場合方沸石化は pH の上昇に伴って低温でも進行する。 $\text{NaCl}$  溶液あるいは人工海水（3倍濃度）では  $200 \sim 300^\circ\text{C}$ 、5～20間でも原岩は変化なく方沸石は生成しない。この場合出発時の pH 7.7、最終時 5.1～5.9 で pH の低いことが一つの理由とも考えられる。

これらの変質産物について、走査型電子顕微鏡により観察し鉱物の変化過程を明確な写真によってとらえることに成功している。方沸石の生成は pH 9、 $150 \sim 160^\circ\text{C}$  が最も適する条件で偏菱三八面体の美晶が生成している。

以上を要するに本研究は独得の手法を用いて緑色凝灰岩類の変質とくに方沸石の生成を実験的にとらえたもので、鉱床学および岩石学に知見を興えたものである。よって審査員等は青木守弘の提出の論文を合格と判定する。